

5/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014904537

WPI Acc No: 2002-725243/\*200279\*

XRAM Acc No: C02-205466

**Peelable film-forming cosmetic composition, e.g. nail varnish, comprises an organic solvent, nitrocellulose, a resin and a polymer capable of forming a peelable film**

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: BLIN X

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

<b>FR 2819176</b>	A1	20020712	FR 2001181	A	20010108	200279 B
-------------------	----	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): FR 2001181 A 20010108

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

FR 2819176	A1	21	A61K-007/043		
------------	----	----	--------------	--	--

Abstract (Basic): \*FR 2819176\* A1

NOVELTY - Film-forming cosmetic composition comprises:

(1) an organic solvent;

(2) nitrocellulose in an amount of 0.01-10 wt.%;

(3) a resin; and

(4) a polymer (I) that is capable of forming a peelable film and is present in an amount at least equal to the amount of nitrocellulose.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a make-up kit comprising the film-forming cosmetic composition in a first compartment and a composition containing another film-forming polymer (II) in a second compartment.

USE - The composition is useful for forming a peelable film on the skin or nails, especially as a sublayer for nail varnish.

ADVANTAGE - When applied to the skin or nails, the composition forms a water-resistant film that is easily removed by peeling or by treatment with conventional nail varnish removers.

pp; 21 DwgNo 0/0

Title Terms: PEEL; FILM; FORMING; COSMETIC; COMPOSITION; NAIL; VARNISH; COMPRISE; ORGANIC; SOLVENT; NITROCELLULOSE; RESIN; POLYMER; CAPABLE;

FORMING; PEEL; FILM

Derwent Class: A11; A14; A28; A96; D21; E19

International Patent Class (Main): A61K-007/043

File Segment: CPI

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 819 176**

⑫ N° d'enregistrement national : **01 00181**

⑤ Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/043

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 08.01.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 12.07.02 Bulletin 02/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *BLIN XAVIER.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : *L'OREAL.*

⑤④ **COMPOSITION COSMETIQUE PELABLE.**

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition cosmétique  
filmogène comprenant, dans un milieu solvant organique, :

- un premier polymère filmogène apte à former un film  
présentant une rupture interfaciale,
- de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total  
de la composition, de nitrocellulose,
- une résine,

le premier polymère filmogène étant présent en une  
quantité telle que le rapport pondéral premier polymère /  
nitrocellulose est supérieur ou égal à 1.

Application au maquillage et au soin de la peau ou des  
ongles, en particulier en vernis à ongles.

**FR 2 819 176 - A1**



La présente invention a pour objet une composition cosmétique filmogène comprenant plusieurs polymères filmogènes, utilisable notamment comme composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques, en particulier la peau, y compris les lèvres, et les ongles d'êtres humains. L'invention se rapporte aussi à l'utilisation de cette composition pour le maquillage ou le soin cosmétique des matières kératiniques.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme de vernis à ongles, de produit pour les lèvres (laque à lèvres), de maquillage de la peau (visage, corps) tel qu'un tatouage semi-permanent, de masque de beauté pour le visage. Plus spécialement, la composition est un vernis à ongles.

La composition de vernis à ongles peut être employée comme base pour vernis, comme produit de maquillage des ongles, comme composition de finition, encore appelée "top-coat" en terminologie anglosaxonne, à appliquer sur le produit de maquillage des ongles ou bien encore comme produit de soin cosmétique des ongles. Ces compositions peuvent s'appliquer sur les ongles d'êtres humains ou bien encore sur des faux ongles.

Il est connu de l'état de la technique des vernis à l'eau pelable comprenant une dispersion aqueuse de polymère, comme par exemple décrit dans le document JP-A-56-131513. Or, si le pelage du film de maquillage déposé sur l'ongle s'effectue mal et que des morceaux de film restent sur l'ongle, il est difficile pour l'utilisatrice d'éliminer totalement les morceaux de film restant car ces morceaux ne peuvent pas être démaquillés avec les dissolvants classiques de vernis à ongles.

Il est également connu des vernis en milieu solvant organique comprenant de la nitrocellulose pour obtenir un film résistant à l'eau. Toutefois, ce polymère forme un film présentant une bonne dureté mais n'est pas détachable de la surface de l'ongle par pelage.

Le but de la présente invention est donc de proposer une composition cosmétique filmogène formant un film déposé sur l'ongle ou la peau présentant une bonne tenue, notamment une bonne résistance à l'eau, et facilement détachable ou pelable de la surface de l'ongle ou de la peau, tout en pouvant être démaquillé avec les dissolvants classiques, notamment à base d'acétone et/ou d'acétate d'éthyle.

Les inventeurs ont découvert qu'une telle composition peut être obtenue en utilisant un mélange particulier de polymères filmogènes. La composition appliquée sur la peau ou les ongles forme un film qui adhère suffisamment sur les matières kératiniques comme les ongles ou la peau tout en pouvant être facilement détachable (ou pelable) de la surface de l'ongle ou de la peau. Le film présente également une bonne résistance à l'eau.

En outre, si le pelage du film déposé sur l'ongle ne se fait pas entièrement et qu'il reste donc des morceaux de film sur l'ongle après le pelage, le restant de film peut être éliminé à l'aide des dissolvants classiques de vernis à ongles.

5

De plus, la composition peut être appliquée sur les ongles et la peau comme couche de base sur laquelle peut être appliquée une couche de surface d'une deuxième composition cosmétique filmogène. Ainsi, l'ensemble de la couche de surface et de la couche de base pourra être détachée de la surface de l'ongle ou de la peau.

10

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique filmogène (dite aussi première composition ou composition de base) comprenant, dans un milieu solvant organique, :

15

- un premier polymère filmogène apte à former un film présentant une rupture interfaciale,
- de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de nitrocellulose,
- une résine,

20

le premier polymère filmogène étant présent en une quantité telle que le rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose est supérieur ou égal à 1.

25

L'invention a également pour objet un procédé de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques (telles que les ongles ou la peau) comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment. Ce procédé s'applique plus particulièrement aux ongles.

30

L'invention a aussi pour objet un kit de maquillage comprenant dans un premier compartiment une première composition telle que définie précédemment et dans un deuxième compartiment une deuxième composition cosmétique filmogène (dite aussi composition de surface) comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un deuxième polymère filmogène.

35

L'invention a également pour objet un procédé de maquillage de la peau ou des ongles comprenant l'application sur la peau ou les ongles d'une première couche d'une première composition telle que définie précédemment, puis l'application sur au moins une partie de la première couche d'une deuxième couche d'une deuxième composition cosmétique filmogène comprenant un deuxième polymère filmogène.

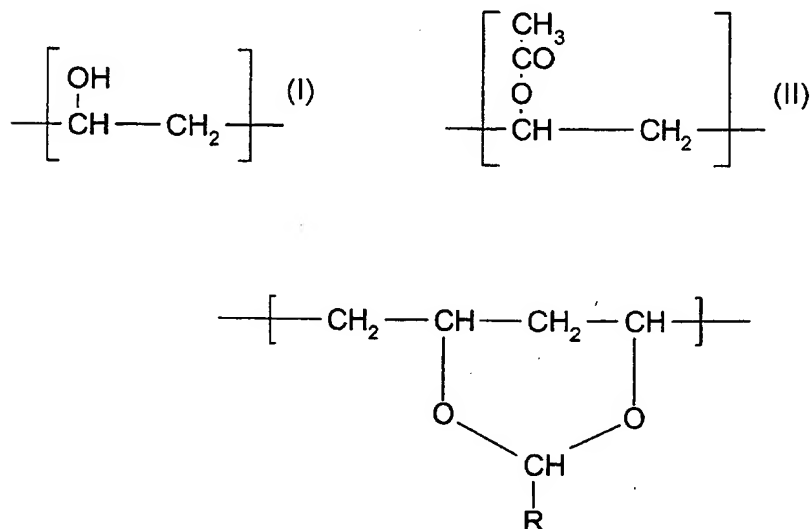
40

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un film, déposé sur les matières kératiniques (notamment les ongles et la peau), pelable et/ou comme vernis à ongles pelable.

- L'invention a aussi pour objet l'utilisation, dans une composition cosmétique comprenant un milieu solvant organique, d'un premier polymère apte à former un film présentant une rupture interfaciale, de nitrocellulose présente en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et d'une résine, le premier polymère filmogène étant présent en une quantité telle que le rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose est supérieur ou égal à 1, pour obtenir un film, déposé sur les matières kératiniques (notamment les ongles et la peau), pelable et/ou comme vernis à ongles pelable.
- Le premier polymère filmogène présent dans la composition selon l'invention est un polymère apte à former un film déposé sur les matières kératiniques, notamment sur les ongles, qui présente une rupture interfaciale. On entend par "polymère filmogène présentant une rupture interfaciale" un polymère dont le film seul ne présente aucune décohésion selon la méthode décrite ci-après. Cette caractéristique du premier polymère signifie que ce dernier lorsqu'il est déposé sur les matières kératiniques, notamment sur les ongles, forme un film qui peut être détaché de la surface des matières kératiniques sans dégradation du film.
- Avantageusement, le premier polymère peut être apte à former un film présentant une force de pelage par unité de longueur  $F_p \leq 625 \text{ N/m}$ , de préférence  $\leq 125 \text{ N/m}$ . La force de pelage par unité de longueur du film est mesurée selon la méthode décrite ci-après.
- En particulier, le premier polymère filmogène peut être apte à former un film présentant un module d'élasticité  $E' \geq 0,1 \text{ MPa}$  mesuré à la fréquence de 1 Hz et à la température de 25 °C. De préférence  $E' \geq 1 \text{ MPa}$ , et mieux  $E' \geq 10 \text{ MPa}$ . Le module d'élasticité  $E'$  est mesuré selon la méthode décrite ci-après.
- Avantageusement, le premier polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polyvinylacétals et le copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle.
- De préférence, le premier polymère filmogène est choisi parmi les polyvinylbutyrals.
- Aussi, l'invention a également pour objet une composition cosmétique filmogène comprenant, dans un milieu solvant organique, :
- un premier polymère filmogène choisi parmi les polyvinylbutyrals,
  - de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de nitrocellulose,
  - une résine,
- le premier polymère filmogène étant présent en une quantité telle que le rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose est supérieur ou égal à 1.

Les polyvinylacétals sont obtenus de façon connue par réaction d'aldéhydes avec l'alcool polyvinylique. L'alcool polyvinylique est obtenu par hydrolyse de polyacétate de vinyle.

Ainsi, les polyvinylacétals comportent généralement les 3 unités de formules (I), (II) et (III) suivantes :



R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone ; de préférence R désigne un radical butyle (linéaire ou ramifié).

De préférence, le polyvinylacétal, en particulier le polyvinylbutyral, présent dans la composition selon l'invention comprend environ de 75 % à 92 % d'unité de formule (III), de 8 % à 25 % d'unité de formule (I) et de 0 % à 5 % d'unité de formule (II), et avantageusement de 85 % à 91 % d'unité de formule (III), de 9 % à 15 % d'unité de formule (I) et de 0 à 1,5 % d'unité de formule (II), les pourcentages étant exprimés en poids par rapport au poids total du polymère. Ainsi, le polyvinylacétal peut comprendre un taux d'unité d'alcool polyvinylique (c'est-à-dire des unités de formule (I)), allant de 8 % à 25 % en poids, et de préférence allant de 9 % à 15 % en poids.

Le premier polymère filmogène, en particulier le polyvinylbutyral, a de préférence un poids moléculaire moyen en poids allant de 5000 à 300000.

Comme polyvinylbutyral, on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations "BUTVAR® B-72", "BUTVAR® B-74", "BUTVAR® B-76", "BUTVAR® B-79", "BUTVAR® B-90", "BUTVAR® B-98", par la société SOLUTIA ; "MOWITAL® B 20 H", "MOWITAL® B 30 T", "MOWITAL® B 30 H", "MOWITAL® B 30 HH",

"MOWITAL® B 45 H", "MOWITAL® B 60 T", "MOWITAL® B 60 H", "MOWITAL® B 60 HH", par la société CLARIANT.

5 Comme copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle, on peut citer celui vendu sous la dénomination "VINNOL E 15/45" par la société WACKER.

Le premier polymère filmogène peut être présent dans la première composition selon l'invention en une teneur allant de 5 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 35 % en poids, et mieux allant de 10 % à 20 % en poids.

La nitrocellulose présente dans la composition selon l'invention peut être choisie parmi la nitrocellulose RS 1/8 sec ; RS 1/4 sec. ; 1/2 sec. ; RS 5 sec. ; RS 15 sec. ; RS 35 sec. ; RS 75 sec.; RS 150 sec ; AS 1/4 sec. ; AS 1/2 sec. ; SS 1/4 sec. ; SS 1/2 sec. ; SS 5 sec., notamment commercialisée par la société HERCULES.

La nitrocellulose peut être, de préférence, présente en une teneur allant de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

20 Avantageusement, le premier polymère filmogène et la nitrocellulose peuvent être présents dans la première composition selon l'invention selon un rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose supérieur ou égal à 2, de préférence allant de 2 à 40, et mieux allant de 2,5 à 30, plus particulièrement allant de 5 à 30, voire allant de 10 à 30, et plus préférentiellement allant de 20 à 30.

25 La résine présente dans la première composition est un polymère filmogène différent du premier polymère filmogène et de la nitrocellulose décrits précédemment. La résine peut être notamment choisie parmi les résines alkydes, les résines issues des produits de condensation d'aldéhyde tels que les résines arylsulfonamide formaldéhyde comme la résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les résines acrylique, vinylique, polyuréthane, les résines aryl-sulfonamide époxy. De préférence, la résine est choisie parmi la résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les résines alkydes, les résines polyuréthanes.

30 Ces résines permettent d'obtenir un film adhérent sur les matières kératiniques et brillant.

35 Comme résine, on peut notamment utiliser les résine toluène sulfonamide formaldéhyde "Ketjentflex MS80" de la société AKZO ou "Santolite MHP", "Santolite MS 80" de la société FACONNIER ou "RESIMPOL 80" de la société PAN AMERICANA, la résine alkyde "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la société DAINIPPON, la résine acrylique "ACRYLOID B66" de la société ROHM & HAAS, 40 la résine polyuréthane "TRIXENE PR 4127" de la société BAXENDEN.

La résine peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 7 % en poids, et mieux allant de 1 % à 5 % en poids.

- 5   Avantageusement, le premier polymère filmogène et la résine sont présents dans la composition selon un rapport pondéral premier polymère / résine supérieur ou égal à 2, notamment allant de 3 à 12,5, et mieux allant de 4 à 10.

- 10   Dans le kit selon l'invention, la deuxième composition, dite composition de surface, comprend un deuxième polymère filmogène. Ce deuxième polymère filmogène peut être choisi parmi les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origines naturelles, tels que ceux couramment employés dans les compositions cosmétiques. Le deuxième polymère filmogène peut être notamment choisi  
15   parmi les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polymères cellulosiques (notamment la nitrocellulose), les polyamides, les polyurées, les polyesters, et leurs mélanges.

- 20   Le deuxième polymère filmogène peut être présent, dans la deuxième composition, en une teneur allant de 0,1 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 40 % en poids.

Dans un premier mode de réalisation, la deuxième composition du kit peut comprendre un milieu solvant organique.

- 25   Comme solvant organique utilisable dans les première et deuxième compositions selon l'invention, on peut citer :
- les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
  - les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le n-butanol, le diacétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;
  - 30   - les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol, le glycérol ;
  - les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;
  - 35   - les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ;
  - les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ;
  - 40   - les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ;



- les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ;
  - les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde
- 5 - leurs mélanges.

La teneur en solvant organique dans la composition selon l'invention peut aller de 30 à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 60 % à 90 % en poids.

10

Selon un mode de réalisation de l'invention, la première composition peut être anhydre. Elle peut contenir de l'eau en faible quantité, notamment moins de 5 % en poids d'eau par rapport au poids total de la composition.

- 15 Dans un autre mode de réalisation du kit selon l'invention, la deuxième composition peut comprendre un milieu aqueux. Le milieu aqueux peut comprendre essentiellement de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau comme l'éthanol, le butylène glycol, le glycérol.

- 20 Pour améliorer les propriétés filmogènes de la composition, notamment de la composition de base et/ou de surface selon l'invention, un agent auxiliaire de filmification peut être prévu.

- 25 Lorsque l'on utilise un agent auxiliaire de filmification avec le polymère filmogène, l'agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et être notamment choisi parmi les agents plastifiants.

Comme exemple d'agent plastifiant, on peut citer :

- 30 les citrates tels que le citrate de triéthyle, le citrate de tributyle, l'acétylcitrate de triéthyle, l'acétylcitrate de tributyle, l'acétylcitrate de triéthyl-2 hexyle  
les phtalates tels que le phtalate de diéthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le phtalate de dipentyle, le phtalate de diméthoxyéthyle,  
le phosphate de tricrésyle, le benzoate de benzyle, le phosphate de tributyle,  
35 l'acétylricinoléate de butyle, l'acétylricinoléate de glycéryle, le glycolate de butyle, le phosphate de tributoxyéthyle, le phosphate de triphényle, le tartrate de dibutyle, le camphre, le triacétate de glycérol, le N-éthyl-o,p-toluènesulfonamide, et leurs mélanges.

- 40 L'agent plastifiant peut être présent dans la composition, notamment dans les première et deuxième compositions, en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1

% à 5 % en poids. Avantagusement, le plastifiant est présent dans la composition selon un rapport pondéral nitrocellulose / plastifiant allant de 1,5 à 3.

5 La composition, notamment la composition de base et/ou de surface, peut comprendre un agent épaississant, notamment pour conférer à la composition une consistance permettant une bonne application de la composition sur les matières  
kératiniques. L'agent épaississant est plus particulièrement un épaississant de  
phase non aqueuse et peut être choisi parmi les silices hydrophobes, telles que  
celles dérites dans le document EP-A-898960, et par exemple commercialisées  
10 sous les références "AEROSIL R812®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-  
530®", "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" par la société Cabot,  
"AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" par la société Degussa ; les argiles telles  
que la montmorillonite, l'hectorite stéralkonium, la bentonite stéralkonium ; les al-  
kyléther de polysaccharides (notamment dont le groupe alkyle comporte de 1 à 24  
15 atomes de carbones, de préférence de 1 à 10, mieux de 1 à 6, et plus spéciale-  
ment de 1 à 3) tels que ceux décrits dans le document EP-A-898958, et par  
exemple commercialisés sous les dénominations "N-HANCE-AG 200®" et "N-  
HANCE AG 50®" par la société Aqualon.

20 L'agent épaississant peut être présent dans la composition, notamment la compo-  
sition de base et/ou de surface, selon l'invention en une teneur allant de 0,05 % à  
10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant  
de 0,1 % à 3 % en poids.

25 La composition, notamment la composition de base et/ou de surface, peut com-  
prendre également une matière colorante qui peut être choisie parmi les colorants  
liposolubles, les pigments, les nacres, les paillettes.

30 Les colorants liposolubles peuvent être par exemple le rouge Soudan, le DC Red  
17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11,  
le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils sont généralement présents  
dans la composition en une teneur pouvant aller de 0,01 % à 6 % en poids, par  
rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 3 % en  
poids.

35 Les pigments, les nacres et les paillettes peuvent être présents dans la compo-  
sition, notamment la composition de base et/ou de surface, en une teneur allant de  
0,01 % à 25 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de  
0,01 % à 15 % en poids. Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention,  
40 on peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium ainsi que les oxydes  
de zinc, de fer ou de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques  
utilisables dans l'invention, on peut citer le noir de carbone, et les laques de ba-  
ryum, strontium, calcium, aluminium. Parmi les nacres, on peut citer le mica re-

couvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth tel que le mica titane coloré.

- 5 La composition selon l'invention, notamment la composition de base et/ou de surface, peut en outre comprendre tout additif cosmétique connu de l'homme du métier comme étant susceptible d'être incorporé dans une telle composition, tels que les charges, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les actifs, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les neutralisants, les stabilisants, les antioxydants.
- 10 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.
- 15 L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Méthode de détermination du caractère pelable d'un film de polymère :

- 20 Sur une plaque de polyamide 6 de rugosité de 100 nm, on dépose un film du polymère testé de telle sorte que le film sec ait une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  puis on laisse sécher pendant 24 heures à 30 °C dans une atmosphère à 50 % d'humidité relative. Après séchage, on découpe dans le film une bande ayant une largeur  $l_b = 0,8 \text{ cm}$  et une longueur  $L_b = 10 \text{ cm}$  ; on décolle en partie la bande sur toute sa largeur pour la fixer sur un mors relié à un capteur de force.

- 25 Entre le support et l'extrémité du film fixée au mors, la partie du film détaché est maintenue dans un plan sensiblement perpendiculaire au plan de la plaque à l'aide de 2 rouleaux chacun disposé de part et d'autre de chaque face de la partie du film détaché. A l'aide du mors, on tire sur le film à la vitesse de 200 mm/min
- 30 sur une longueur de décolage du film de 25 mm ; on mesure pendant toute la durée du décolage la force de pelage par unité de longueur  $F_p$  exprimée en Newton/mètre, c'est à dire la force à exercer sur le film pour le décoller divisée par la largeur  $l_b$  de la bande du film décollé.

- 35 Détermination de la rupture interfaciale :

- Lors du test de pelage précédemment décrit, on observe après le pelage l'état du film pelé et de la plaque. La rupture du film et de la plaque est de nature interfaciale lorsque l'on constate aucune décohésion du film dans sa masse, c'est à dire
- 40 qu'il n'y a pas de trace du film sur la plaque ni arrachage de polyamide (provenant de la plaque) par le film lors du pelage.

Méthode de mesure du module d'élasticité :

- Le module d'élasticité du film du premier polymère est mesuré par analyse mécanique dynamique (DMA) lors d'essais dynamiques sous sollicitations sinusoïdales de faible amplitude (petites déformation, par exemple de 0,1 %) réalisées à 25 °C sur une plage de fréquence allant de  $2 \cdot 10^{-2}$  à 20 Hz sur un viscoélasticimètre par exemple de type DMA 2980 de T.A. Instruments en traction sur film. Pour cela, le premier polymère est mis en solution dans un solvant volatil approprié (par exemple à une concentration de 10%) puis coulés sous forme de film dans une matrice téflonnée ; il est ensuite mis à sécher à 30 °C pour que le solvant volatil s'évapore et que l'on récupère un film formé du premier polymère filmogène. On détermine ensuite le module élastique en traction  $E'$  de ce film mesuré à la fréquence de 1 Hz.

**Exemples 1 à 3 :**

On a préparé 3 vernis à ongles ayant la composition suivante :

5 Les teneurs sont exprimées en gramme

Ingrédient	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Polyvinylbutyral (1)	16.03	16.03	14.14
Nitrocellulose à 70 % dans l'alcool isopropylique (2)	0.87	0.87	2.9
Résine tosylamide/formaldéhyde à 80 % dans l'acétate de butyle (3)	0.7	-	2.33
Résine alkyde à 70 % dans l'acétate d'éthyle (4)		0.7	-
Résine polyuréthane à 75 % dans l'acétate d'éthyle (5)	1.5	1.5	2
Acetyl citrate de tributyle	0.38	0.38	1.26
Pigment	0.4	0.4	0.51
Bentone	0.99	0.99	1
N-propanol	10.52	10.52	10.2
Acétate d'éthyle	-	-	-
Acétate de butyle	68.61	68.61	65.66

(1) BUTVAR® B-79 de la société CLARIANT

(2) Nitrocellulose 5/6 PARCELL de la société HERCULES

10 (3) RESIMPOL 80 de la société PAN AMERICANA

(4) (BECKOSOL ODE 230-70-E de la société DAINIPPON

(5) TRIXENE PR427 de la société BAXENDEN

15 Chaque composition a été appliquée sur les ongles. On obtient un film de bonne tenue, résistant à l'eau. Après avoir été porté sur les ongles pendant 24 heures, le film se détache facilement de la surface de l'ongle par pelage.

**Exemple 4 :**

5 On a préparé une composition de base (vernis à ongles) correspondant à la composition de l'exemple 3 décrite précédemment.

On a préparé une composition de surface (vernis à ongles) comprenant :

- |    |   |        |
|----|---|--------|
|    | - nitrocellulose  | 11,2 g |
| 10 | - résine tosylamide/sulfonamide                                 | 11,1 g |
|    | - plastifiants  | 6,8 g  |
|    | - hectorite   | 1,1 g  |
|    | - pigments  | 5 g    |
|    | - acétate d'éthyle, acétate de butyle, alcool isopropylique qsp | 100 g  |

15

On a appliqué la composition de base sur les ongles puis après séchage de la couche déposée, on a appliqué sur celle-ci la composition de surface.

Après séchage, on obtient un maquillage présentant une bonne résistance à l'eau.

20 Après avoir été porté sur les ongles pendant 24 heures, le film se détache facilement de la surface de l'ongle par pelage.

## REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique filmogène comprenant, dans un milieu solvant organique, :
  - 5 - un premier polymère filmogène apte à former un film présentant une rupture interfaciale,
    - de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de nitrocellulose,
    - une résine,
  - 10 le premier polymère filmogène étant présent en une quantité telle que le rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose est supérieur ou égal à 1.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène est apte à former un film présentant une force de pelage par
  - 15 unité de longueur  $F_p \leq 625 \text{ N/m}$ , de préférence  $\leq 125 \text{ N/m}$ .
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène est apte à former un film présentant un module d'élasticité  $E' \geq 0,1 \text{ MPa}$  mesuré à la fréquence de 1 Hz et à la température de 25 °C, de préférence  $E' \geq 1 \text{ MPa}$ , et mieux  $E' \geq 10 \text{ MPa}$ .
  - 20
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polyvinylacétals et les copolymères chlorure de vinyle/acétate de vinyle.
  - 25
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène est choisi parmi les polyvinylbutyrals.
6. Composition cosmétique filmogène comprenant, dans un milieu solvant organique, :
  - 30 - un premier polymère filmogène choisi parmi les polyvinylbutyrals,
  - de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de nitrocellulose,
  - 35 - une résine,
  - le premier polymère filmogène étant présent en une quantité telle que le rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose est supérieur ou égal à 1.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par
  - 40 le fait que le polyvinylacétal, notamment le polyvinylbutyral, a un taux d'unité d'alcool polyvinylique allant de 8 % à 25 %, de préférence allant de 9 % à 15 %.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène a un poids moléculaire moyen en poids allant de 5000 à 300000.
- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose est supérieur ou égal à 2, de préférence va de 2 à 40, et mieux de 2,5 à 30.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène est présent en une teneur allant de 5 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 5 % à 35 % en poids, et mieux de 10 % à 20 % en poids.
- 15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose va de 5 à 30, de préférence de 10 à 30, et mieux de 20 à 30.
- 20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la nitrocellulose est présente en une teneur allant de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la résine est choisie dans le groupe formé par les résines alkydes, les résines issues des produits de condensation d'aldéhyde, les résines acryliques, les résines vinyliques, les polyuréthanes, les résines aryl-sulfonamide époxy.
- 30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la résine est choisie parmi la résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les résines alkydes, les résines polyuréthanes.
- 35 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la résine est présente en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 7 % en poids, et mieux allant de 1 % à 5 % en poids.
- 40 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène et la résine sont présents dans la composition selon un rapport pondéral premier polymère / résine supérieur ou égal à 2, de préférence allant de 3 à 12,5, et mieux allant de 4 à 10.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un agent plastifiant.



18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que l'agent plastifiant est choisi dans le groupe formé par le citrate de triéthyle, le citrate de tributyle, l'acétylcitrate de triéthyle, l'acétylcitrate de tributyle, l'acétylcitrate de triéthyl-2 hexyle, le phtalate de diéthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le phtalate de dipentyle, le phtalate de diméthoxyéthyle, le phosphate de tricrésyle, le benzoate de benzyle, le phosphate de tributyle, l'acétylricinoléate de butyle, l'acétylricinoléate de glycéryle, le glycolate de butyle, le phosphate de tributoxyéthyle, le phosphate de triphényle, le tartrate de dibutyle, le camphre, le triacétate de glycérol, le N-éthyl-o,p-toluènesulfonamide, et leurs mélanges.

19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée par le fait que l'agent plastifiant est présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 % à 5 % en poids.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que qu'elle comprend un additif cosmétique choisi parmi les matières colorantes, les agents épaississants, les charges, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les actifs, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les neutralisants, les stabilisants, les antioxydants.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les matières colorantes sont choisies dans le groupe formé par les colorants liposolubles, les pigments, les nacres, les paillettes.

22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée par le fait que les matières colorantes sont présentes en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids.

23. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que l'agent épaississant est choisi dans le groupe formé par les silices hydrophobes, les argiles, les alkyléther de polysaccharide.

24. Composition selon la revendication 20 ou 23, caractérisée par le fait que l'agent épaississant est présent en une teneur allant de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition est un vernis à ongles, un produit pour les lèvres, un produit de maquillage de la peau, un masque de beauté pour le visage.

26. Procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin des ongles ou de la peau, comprenant l'application sur les ongles ou la peau d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 5
27. Kit de maquillage comprenant dans un premier compartiment une première composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, et dans un deuxième compartiment une deuxième composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un deuxième polymère filmogène.
- 10
28. Kit selon la revendication 27, caractérisé par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi parmi les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polymères cellulosiques, les polyamides, les polyurées, les polyester, et leurs mélanges.
- 15
29. Kit selon la revendication 27 ou 28, caractérisé par le fait que le deuxième polymère filmogène est présent, dans la deuxième composition, en une teneur allant de 0,1 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 20
30. Kit selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisé par le fait que la deuxième composition comprend un milieu aqueux ou un milieu solvant organique.
- 25
31. Kit selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisé par le fait que la deuxième composition comprend au moins un additif cosmétique choisi parmi les matières colorantes, les agents épaississants, les charges, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les actifs, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les neutralisants, les stabilisants, les antioxydants.
- 30
32. Procédé de maquillage de la peau ou des ongles comprenant l'application sur la peau ou les ongles d'une première couche d'une première composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, puis l'application sur au moins une partie de la première couche d'une deuxième couche d'une deuxième composition cosmétique filmogène comprenant un deuxième polymère filmogène.
- 35
33. Procédé de maquillage selon la revendication 32, caractérisé par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi parmi les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polymères cellulosiques, les polyamides, les polyurées, les polyester, et leurs mélanges.
- 40

34. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 pour obtenir un film, déposé sur les les ongles ou la peau, pelable et/ou comme vernis à ongles pelable.
- 5 35. Utilisation, dans une composition cosmétique comprenant un milieu solvant organique, d'un premier polymère apte à former un film présentant une rupture interfaciale, de nitrocellulose présente en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et d'une résine, le premier polymère filmogène étant présent en une quantité telle que le rapport pondéral premier polymère / nitrocellulose est supérieur ou égal à 1, pour obtenir un film, dé-
- 10 posé sur les les ongles ou la peau, pelable et/ou comme vernis à ongles pelable.



# **RAPPORT DE RECHERCHE 2819176** **PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 600338  
FR 0100181

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 370 866 A (FRANKFURT CHRISTOPHER C ET AL) 6 décembre 1994 (1994-12-06) * revendications; exemples *	1,4-26	A61K7/043
X	US 5 290 543 A (OUNANIAN HOVIG ET AL) 1 mars 1994 (1994-03-01) * revendications *	1,4-26	
X	US 4 402 935 A (GORDON HARRY W ET AL) 6 septembre 1983 (1983-09-06) * revendication 1 *	1,4-26	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 août 2001		Beyss, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**RECHERCHE INCOMPLÈTE  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 600338  
FR 0100181

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait  
l'objet de recherches complètes:  
1,4-35

Revendications n'ayant pas fait  
l'objet de recherches:  
2,3

Raison:

Les revendications 2,3 présentes ont trait un produit contenant un polymère filmogène défini entre autres au moyen des paramètres suivants:

P1: force de pelage par unité de longueur  $F_p \geq 625 \text{ N/m}$  et  
P2: un module d'élasticité  $E' \leq 0,1 \text{ MPa}$  mesuré à la fréquence de 1 Hz  
et à la température de  $25^\circ \text{C}$

L'utilisation de ces paramètres est considérée, dans le présent contexte, comme menant un manque de clarté au sens de l'Article L.612-6 CPI. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux revendications 1,4-35.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100181 FA 600338**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-08-2001**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5370866 A	06-12-1994	FR 2675995 A	06-11-1992
		CA 2109423 A	03-11-1992
		DE 69203602 D	24-08-1995
		DE 69203602 T	04-04-1996
		EP 0583347 A	23-02-1994
		ES 2077418 T	16-11-1995
		WO 9219282 A	12-11-1992
		JP 6507166 T	11-08-1994
US 5290543 A	01-03-1994	AUCUN	
US 4402935 A	06-09-1983	AUCUN	